

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale
14 octobre 2004 (14.10.2004)**

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/087796 A1**

**(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 5/18,
C08F 297/00, 293/00**

PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000713

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 23 mars 2004 (23.03.2004)

français

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

(30) Données relatives à la priorité :
03/03681 26 mars 2003 (26.03.2003) FR
03/11174 24 septembre 2003 (24.09.2003) FR

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: NOVEL METHOD FOR THE SYNTHESIS/PRODUCTION OF ACRYLIC FILMS

(54) Titre : NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHESE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES

(57) Abstract: The invention relates to the use of block copolymers, obtained by controlled radical polymerisation in the presence of alkoxyamine derivatives of substituted nitroxides, for the production of perfectly transparent acrylic films with the mechanical properties required for the applications envisaged, whereby the transparency thereof remains under mechanical stress and a wide temperature range. The total thickness is between 40 and 300 µm, preferably 70 to 90 µm. The film has a haze of less than 2 and elongation at breakage of more than 50 %.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation de copolymères blocs, obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'alkoxyamines dérivés de nitroxides encombrés, pour la fabrication de films acryliques parfaitement transparents présentant les propriétés mécaniques requises pour les types d'applications visées et dont la transparence demeure même sous sollicitation mécanique et dans un large domaine de température. L'épaisseur totale sera comprise entre 40 et 300 µm, de façon préférable de 70 à 90 µm. Ce film présente un Trouble inférieur à 2 et un allongement à la rupture supérieur à 50%.

WO 2004/087796 A1

NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHESE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES

La présente invention se rapporte au domaine de matériaux acryliques,
5 particulièrement aux matériaux acryliques destinés à revêtir certains matériaux thermoplastiques et plus particulièrement au domaine des films monocouches acryliques.

Les résines acryliques sont des polymères thermoplastiques de plus en plus utilisées en raison de leurs exceptionnelles propriétés optiques et de leur 10 facilité de mise en forme. On peut notamment citer leur aspect brillant, leur degré très élevé de transparence avec au moins 90 % de transmission de la lumière, leur dureté, leur aptitude au thermoformage, leur résistance au vieillissement, notamment aux agents atmosphériques (plus particulièrement aux U.V.).

15 Pour ces raisons tant techniques qu'esthétiques, il est d'importance de trouver des films acryliques transparents et ductiles pour protéger des pièces plastiques dont la résistance au vieillissement est limitée. En effet, si de tels films, par leur nature acrylique, résistent bien aux UV (durabilité) et permettent d'apporter à la pièce sur laquelle ils sont déposés cette même propriété, ils 20 risquent de par la nature fragile des matériaux méthacryliques de fragiliser l'ensemble de la pièce revêtue. Avoir des matériaux acryliques suffisamment ductiles pour être déposés sur des pièces en ABS (acrylonitrile butadiène styrène copolymère), PVC (chlorure de polyvinyle), PC (polycarbonate), PP (polypropylène), PS (polystyrène), est donc un enjeu de première importance.

25 Parmi les techniques de mise en forme appropriées à ce but, on peut citer notamment la technique de décoration durant moulage.

Selon cette technique, un film acrylique, de préférence conservé sous 30 forme de rouleau est, dans une 1^{ère} étape (éventuellement précédée par un collage à chaud en continu avec un autre film ou substrat thermoplastique dans une étape dénommée colaminage), préformé à la géométrie requise, de manière à épouser la surface interne du moule destiné à former l'objet désiré.

Dans une 2^{ème} étape, la résine thermoplastique à l'état fondu est injectée dans le moule et mise en contact avec le film, ce qui a pour effet de le faire adhérer à la surface de l'objet ainsi formé.

Une forme particulièrement préférée de réalisation de cette technique
5 comprend la mise en oeuvre simultanée des 2 étapes précédemment décrites, au moyen d'un appareillage approprié. Cette forme de réalisation est désignée sous le terme de moulage avec insertion simultanée de film (FIM).

Les films acryliques utilisés dans cette technique peuvent être utilisés tels quels, autrement dit en conservant leur transparence. Ils peuvent être
10 également colorés, tout en conservant leur aspect brillant. Enfin, ils peuvent recevoir par un procédé d'impression particulier un dessin, un motif, une image ou encore des caractères, du texte ou un logo propres à transmettre au consommateur une certaine information. Comme exemple d'impression, on peut citer celle d'un dessin imitant l'aspect du bois.

15 Les dessins ou motifs imprimés sur le film acrylique transparent peuvent donc être appliqués à la surface de l'objet en résine thermoplastique, notamment par FIM. Le film ainsi imprimé améliore le vieillissement de l'objet ainsi revêtu. De plus, portant le motif ou dessin imprimé sur celle de ses 2 surfaces qui est au contact du substrat, il protège également le motif du contact
20 avec les agents atmosphériques, et ajoute au dessin un effet visuel de relief particulièrement recherché.

Parmi les voies qui existent actuellement pour réaliser de tels produits, notons les deux suivantes : la première consiste à mélanger à une résine acrylique, suffisamment de modifiant choc de type cœur écorce (Röhm
25 WO 99 29766 et US 6 420 033 B1, Sumitomo EP 1000 978 A1, Mitsubishi Rayon EP 0 763 560 A1) pour le rendre ductile.

Le brevet US 6147162 décrit un film acrylique monocouche fabriqué à partir d'une composition comprenant 50 à 95 % d'une résine acrylique spécifique, et 5 à 50 % d'un polymère acrylique à plusieurs couches, contenant
30 une couche élastomère. Ledit polymère (également connu par l'homme du métier sous la dénomination de modifiant choc) est dispersé dans la résine

acrylique. Ce film est adapté à la technique de FIM, et procure une bonne dureté de surface à l'objet ainsi revêtu.

EP 1000978 A1 décrit également un film acrylique fabriqué à partir d'une composition comprenant 50 à 95% d'une résine acrylique spécifique, et 5 à 50% d'un modifiant choc, convenant au revêtement par mise en œuvre de la technique de FIM, et ayant une dureté de surface améliorée. Ce document mentionne par ailleurs un film laminé (c'est-à-dire un film multicouche), et plus précisément un film bicouche, dont la couche interne est constituée de la composition précédemment décrite, et la couche externe d'une résine acrylique sans modifiant choc. Ce film bicouche, présenté comme ayant une excellente dureté de surface, peut de plus être enroulé sous la forme d'un rouleau.

Le brevet US 6444298 B1 décrit un film acrylique laminé (ou encore multicouche) comprenant une couche contenant une résine acrylique et des particules d'élastomère acrylique (correspondant à un modifiant choc), dite couche flexible, et une couche contenant une résine acrylique sans modifiant choc, dite couche de surface. Un système à trois couches est également divulgué, dans lequel 2 couches de surface sont séparément collées sur les 2 surfaces de la couche flexible. Un tel film multicouche permet d'améliorer le traitement de coloration, en évitant le blanchiment et l'affaiblissement de la coloration de la résine liés à la présence des modifiants chocs. Ce brevet recommande de veiller à ce que le rapport de l'épaisseur de la couche flexible sur l'épaisseur totale du film soit compris entre 50 et 100%, de préférence, entre 60 et 100%.

Dans le cadre d'un procédé industriel hautement automatisé d'impression sur film acrylique, celui-ci lors de son passage dans des rotatives est soumis à de très fortes contraintes de traction, auxquelles il doit pour résister, présenter une élongation à la rupture (mesurée à température ambiante) élevée, par exemple supérieure à 50%, de préférence à 60%.

Le passage du film dans les rouleaux présents dans les dispositifs d'impression, et sa capacité à s'enrouler sous forme de rouleau pour alimenter en continu de tels dispositifs, requièrent également une flexibilité très élevée,

correspondant à un module élastique de traction (ou Module d'Young) compris entre 300 et 1800 MPa, de préférence entre 500 et 1200 MPa.

Cette méthode qui consiste à mélanger à une résine acrylique, suffisamment de modifiant choc de type cœur écorce trouve ses limites dans le fait que la taille des particules cœur écorce étant supérieure ou égale à 50 nm, la transparence du matériau n'est assurée que par l'adéquation des indices de réfraction des particules et de la résine acrylique. Cette adéquation n'est valable que dans une gamme de température donnée et en dehors de cette température, le matériau blanchit.

La seconde méthode tente aussi de résoudre le problème de la transparence : elle consiste à utiliser des copolymères à bloc de type (A)_n-B où A est un bloc compatible avec le PMMA et B est un bloc d'acrylate de basse température de transition vitreuse. De tels produits sont réputés s'organiser à l'échelle nanométrique en domaine d'acrylate et domaine de méthacrylate. La finesse de ces domaines assure une bonne transparence des matériaux aux longueurs d'onde du visible quelle que soit la température.

Ainsi, la société Kaneka (Patent Application JP2000-397401) revendique des matériaux contenant au plus 95% de copolymères à blocs pour être utilisés comme films. Même si elle démontre l'intérêt des copolymères à blocs, cette invention est d'un intérêt industriel limité car elle nécessite le mélange des copolymères blocs et du PMMA homopolymère en plus de la fabrication de ces matériaux. De plus cette invention utilise une catalyse aux complexes de cuivre pour synthétiser ces copolymères à blocs ce qui est rédhibitoire pour des applications où le niveau de transparence des résines doit être le meilleur possible car les complexes de cuivre sont des molécules très colorées. D'autre part, pour que les copolymères blocs décrits dans cette invention soient utiles dans la fabrication de film acrylique, ils doivent être mélangés avec des additifs cœur-écorce à une teneur comprise entre 5 et 95%. Un tel mélange, outre qu'il constitue une étape supplémentaire dans la fabrication du film, limite la portée de l'invention puisqu'elle souffre des mêmes défauts que ceux cités dans la première méthode de fabrication de film (maintien des propriétés optiques en présence de particules cœur-écorce).

La demanderesse en cherchant à résoudre les problèmes évoqués précédemment, à savoir l'obtention d'un film ayant des bonnes propriétés de résistance à la fois mécaniques et de résistance vis-à-vis des agressions extérieures et une bonne transparence, a trouvé que certains copolymères à blocs judicieusement sélectionnés parmi des familles connues de copolymères à blocs permettent d'atteindre l'objectif décrit ci-haut sans avoir recours à des additifs cœur-écorce supplémentaires. La particularité de l'invention est de préparer des films contenant au moins 95% de copolymères à blocs.

Les copolymères de l'invention sont obtenus par la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes comme décrit plus loin.

En particulier, la présente invention décrit les compositions chimiques de copolymères à blocs nécessaires pour réaliser des films acryliques ayant un module compris entre 300 MPa et 1800 Mpa et une transparence élevée. Par composition chimique, la demanderesse entend spécifier la nature des monomères entrant dans la formation de chaque bloc, le ratio de ces monomères, les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids et le taux de copolymères dans le matériau final.

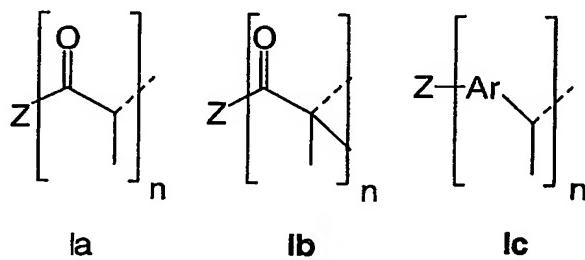
La présente invention a donc pour but d'obtenir un film acrylique qui, tout en maintenant ses qualités de transparence, possède simultanément une élongation à la rupture très élevée (lui permettant notamment de résister au passage dans les dispositifs d'impression), combinées avec un module élastique offrant la très bonne flexibilité nécessaire pour le stockage du film en rouleau.

Le film de l'invention est un film obtenu par les techniques de transformations des matériaux thermoplastiques telles que l'extrusion, à partir d'une composition comprenant :

- de 95 à 100 % en poids d'au moins un copolymère à blocs répondant à la formule $(A)_m-(B)_n-I$ et
 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un polymère dont la composition correspond au bloc A du copolymère,
- n étant un entier supérieur ou égal à 2, m étant un entier inférieur ou égal à n,

B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) contenant au moins 60% en poids de monomères acryliques (b_1), A étant un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation 5 d'un mélange de monomères (A_0) contenant au moins 60% en poids de monomères méthacryliques (a_1).

Le cœur (I) est un groupement organique possédant n (supérieur ou égal à 2) atomes de carbone auxquels sont rattachés les blocs B par l'une des valences de ces atomes de carbone. I répond à l'une des formules générales 10 **Ia, Ib et Ic** suivantes :



Ia, Ib et Ic sont issues de la décomposition thermique de l'alcoxyamine correspondante comme décrit plus loin (formules II) où Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral 15 polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14. Z est associé à n fonctions de type acryl dans la formule Ia, à n fonctions type méthacryl dans la formule Ib et à n fonctions de type styryl dans Ic. A titre d'exemples non limitatifs de la portée de l'invention, on peut citer que Z peut être un groupement polyalcoxy en particulier dialcoxy tels que les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate. Z peut être aussi un groupement minéral par exemple un complexe organométallique tel que : M^{n+}, O_n^- , la deuxième valence des atomes d'oxygène correspond à la liaison apparaissant entre Z et les groupements acryl, méthacryl et styryl. M peut être un atome de magnésium, de calcium, 20 d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, 25 d'uranium.

de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc d'étain.

B est un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B₀) 5 contenant au moins 60% en poids de monomères acryliques (b₁). Il présente une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à 0°C, une masse moyenne en poids (Mw) comprise entre 40000 et 200000g/mol et un indice de polydispersité (Ip) compris entre 1,1 et 2,5 et de préférence entre 1,1 et 2,0. Selon l'invention le mélange de monomères B₀ comprend

10 - de 60 à 100% en poids d'au moins un monomère acrylique (b₁) choisi parmi les acrylates d'alkyles ayant une chaîne alkyle comportant au moins deux atomes de carbone et de préférence au moins quatre atomes de carbone tels que l'acrylate de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-éthyl héxyle, les acrylates de polyéthylène glycol ou l'acrylonitrile.

15 Les autres monomères, (b₂) entrant dans la constitution du bloc B sont choisis parmi les monomères polymérisables par voie radicalaire tels que les monomères éthyléniques, vinyliques et similaires.

Le bloc A doit présenter une bonne affinité avec les matériaux que l'on veut recouvrir du film.

20 Le bloc A selon l'invention présente une Tg supérieure à 50°C. Il est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères A₀ comprenant :

- de 60 à 100% en poids d'au moins un monomère méthacrylique (a₁) choisi parmi les méthacrylates d'alkyles tels que de méthyle, de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-(éthyl héxyle), ou encore des méthacryliques fonctionnels tels que l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylonitrile ou tout méthacrylate comportant une fonction alcool, amide ou amine,

25 - de 0 à 40 % en poids d'au moins un monomère (a₂) choisi parmi les anhydrides tels que l'anhydride maléique ou des monomères vinyl aromatiques tels que le styrène ou ses dérivés, en particulier l'alpha méthyl styrène et les monomères répondant à b1.

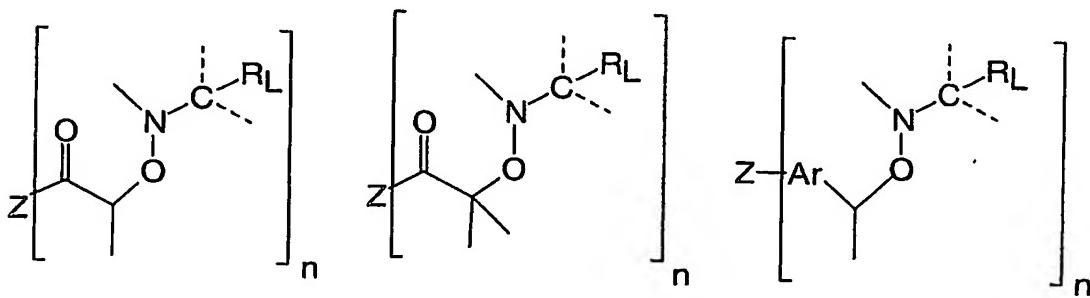
De plus, le mélange A peut contenir une proportion des monomères servant au bloc B. Celle-ci est au plus égale à 20% du mélange des monomères servant au bloc A.

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du copolymère à blocs 5 ($A)_m-(B)_n-I$ est comprise entre 80000 g/mol et 300000 g/mol avec une polydispersité comprise entre 1,5 et 2,5.

Etant donné que des monomères issus du bloc B peuvent entrer dans la composition du bloc A, pour décrire complètement le copolymère, il convient de préciser sa teneur globale en monomères propre au bloc B et le ratio entre 10 bloc B et bloc A. Ces deux ratios ne sont pas nécessairement égaux.

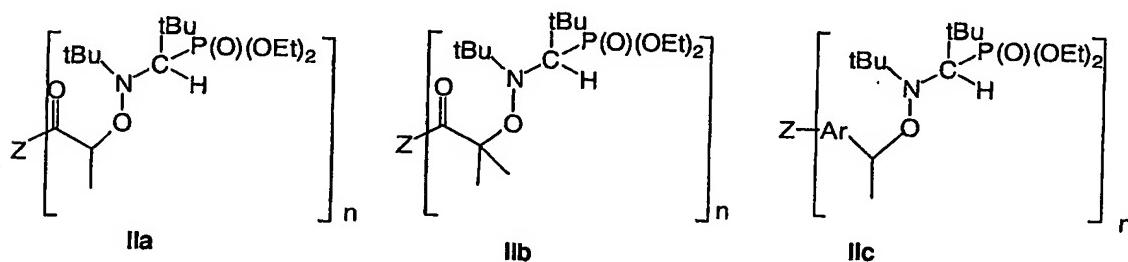
Le copolymère ($A)_m-(B)_n-I$ contient entre 60% et 10% en poids de monomères (B_0) et de préférence entre 50 et 25%. La proportion de bloc B dans le copolymère à blocs est comprise entre 10 et 50%, de préférence entre 20 et 50%.

15 Le procédé de préparation des copolymères ($A)_m-(B)_n-I$ consiste donc à amorcer la polymérisation du ou des monomères (B_0) nécessaires pour le bloc B par un amorceur de type alcoxyamine. Le choix des amorceurs de l'invention est primordial pour la réussite de la fabrication du matériau : ces amorceurs permettent en effet de contrôler le nombre de bras du copolymère bloc ainsi 20 que son bon séquençage. Cette dernière caractéristique dépend du choix de l'agent de contrôle nitroxyde produit par la décomposition des alcoxyamines initiatrices. Les formules générales des amorceurs alcoxyamines choisis selon l'invention sont donc les suivantes :

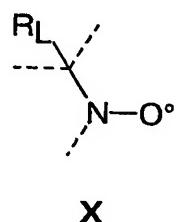


Z à la même signification que précédemment, l'atome de carbone en position alpha de la liaison NO est porteur d'au moins un groupement organique RL de masse moléculaire supérieure ou égale à 16 g/mol. Les autres valences de l'azote ou du carbone en position alpha sont porteuses de groupements organiques tels que des groupements alkyles linéaires ou ramifiés tels que le ter butyle ou l'isopropyl, éventuellement substitué tels que le 1,1 diméthyl, 2-hydroxy éthyle, des atomes d'hydrogène, des cycles aromatiques tels que le groupement phényle éventuellement substitué.

Les alcoxyamines préférées de l'invention sont celles répondant aux formules suivantes :



A ces molécules II, sont associées des nitroxydes X correspondant à la formule générale :

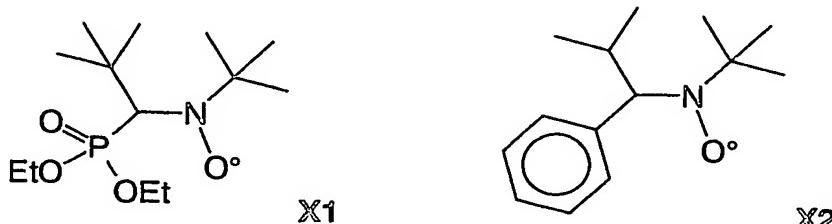


R_L ainsi que les groupes rattachés à l'atome d'azote et à l'atome de carbone en alpha de l'azote ont la même signification que précédemment.

Le choix de n entier supérieur ou égal à 2 permet en particulier d'assurer un très haut taux de copolymères à blocs dans le matériau final en limitant la présence de bloc B non réagi après la formation de A.

Le choix de R_L est particulièrement important de manière à assurer lors de la formation de B un bon contrôle de la polymérisation qui permet de

maintenir une réactivité importante de B lors du réamorçage de A. Par préférence on citera les deux nitroxydes X1 et X2 suivants :



Le procédé de fabrication consiste donc à polymériser d'abord le bloc B
 5 en présence d'un amorceur de formule II et éventuellement d'une quantité additionnelle de composé X à une température comprise entre 60°C et 150°C, sous une pression allant de 1 à 10 bar. La polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un solvant ou en milieu dispersé. On arrête la polymérisation avant 90% de conversion. On choisit d'évaporer ou non le
 10 monomère résiduel du bloc B selon la facilité liée au procédé de synthèse. On ajoute alors la quantité de monomère pour le bloc A. On procède à la polymérisation du bloc A dans des conditions similaires à celle du bloc B. La polymérisation du bloc A est poursuivie à la conversion visée. La récupération du produit se fait simplement par séchage du polymère selon un moyen connu
 15 de l'homme de l'art. Lors de cette étape, on ajoute les divers additifs nécessaires à la protection UV et thermique requise pour l'application film acrylique et par extrusion avec une filière plate on réalise un film à l'épaisseur souhaitée.

Le matériau obtenu contient au moins 95% de copolymères blocs.
 20 Eventuellement, une quantité d'homopolymère A peut être ajoutée de telle sorte que le taux de copolymère présent dans le matériau soit compris entre 95 et 100%. Cette addition peut s'avérer nécessaire lors de la formation du bloc A car la conversion des dernières traces de monomères peut conduire l'homme de l'art à ajouter un nouvel initiateur capable de convertir ces monomères
 25 résiduels. Dans ces limites les propriétés du matériau sont conformes à un usage en film acrylique.

Le film de l'invention contient en outre tous les additifs nécessaires à sa mise en œuvre et à sa coloration tels que les pigments organiques ou minéraux.

Le film de l'invention peut être obtenu par les techniques d'extrusion bien connues telles que le calendrage, le soufflage et la coulée.

Le film de l'invention se présente sous la forme d'une couche fine d'épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de préférence entre 70 et 90 microns.

De manière générale les films réalisés selon l'invention présentent des domaines à caractère élastomère de taille inférieure à 50nm, un module élastique compris entre 300 et 1800MPa, une élongation à la rupture supérieure à 60% et un Trouble inférieur à 2.

Le film de l'invention peut être utilisé comme traitement de surface pour la protection des matériaux tels que ABS, PVC, PS, PP ou PC. Parmi les techniques de protection on peut citer à titre indicatif et non limitatif la décoration dans le moule, la décoration par lamination, le revêtement d'écran et comme substitut de peinture.

L'invention concerne aussi les pièces traitées comme décrit précédemment ainsi que l'utilisation de ces pièces dans diverses applications, notamment celles exigeant, entre autres, une bonne stabilité dans un large domaine de température. En effet, le film de l'invention présente une bonne transparence (trouble inférieur à 2) laquelle reste pratiquement constante quelle que soit la température d'usage choisie entre -40 et 100°C.

25 EXEMPLES

Les abréviations suivantes apparaîtront dans la description des exemples :

Abu : Acrylate de butyle

MAM : Méthacrylate de méthyle

AMA : Acide Méthacrylique

Ip : indice de polymolécularité ou indice de polydispersité

Mw : masse moyenne en poids

DTDDS : ter dodécyldisulfure

Les caractérisations des matériaux sont faites selon des méthodes standards d'analyse. Les masses moléculaires sont déterminées à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique et sont exprimées en équivalents polystyrène. En outre nous mesurons la teneur en copolymère séquencé par une technique appelée chromatographie d'absorption liquide.

Les films sont réalisés avec une extrudeuse de laboratoire RHEOCORD à vis thermoplastique, à travers une filière plate. Les films passent ensuite dans une calandre thermorégulée à 3 rouleaux puis sont refroidis dans un bain d'eau.

Avant extrusion, les échantillons sont étuvés sous vide à 80°C pendant 3h minimum.

Températures extrudeuse zones 1,2,3 : 175°C

Températures filière zone 4 : 190°C

Vitesse vis : 33 t/min.

Distance filière/ axe rouleau calandre : au contact

Entrefer filière : 0.1mm

Epaisseur des films : 100 à 150µm

La vis est purgée 1 trémie avant prélèvement ou démontée et nettoyée.

Les films ainsi obtenus ont été évalués mécaniquement et optiquement suivant les normes respectives :

Norme ASTM D882 : détermination des propriétés en traction sur films

Norme ASTM D1003 : détermination de la transmission lumineuse totale et du trouble (Trouble)

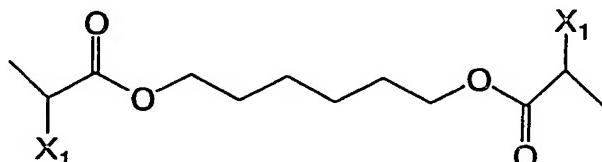
Une analyse par microscope à force atomique (Digital Instrument Dimension 3100) a permis de valider le fait que la taille des domaines de basse Tg (qui apparaissent en foncé sur les clichés) est bien inférieure à 50 nm.

Exemple de synthèse d'un copolymère séquencé et taille des domaines de basse Tg :

Préparation du bloc B

Dans un réacteur métallique muni d'une agitation mécanique et d'une double enveloppe, on introduit 6000 g d'acrylate de n-butyle, 65 g d'amorceur II1

(correspondant à la formule ci-après) et 3,2 g de nitroxyde X1 excédentaire (soit un rapport molaire II1/X1 de 7%). La température du milieu réactionnel est portée à 115°C.



- 5 Au bout de 225 minutes, la conversion de l'acrylate de n-butyle est de 55,3%. Un prélèvement permet de déterminer les caractéristiques du bloc B ainsi produit par chromatographie d'exclusion stérique.
- Masse moyenne en nombre Mn : 33000 Da
- Masse moyenne en poids Mw : 44000 Da
- 10 Indice de polymolécularité Ip=Mw/Mn : 1,3

Préparation du bloc A

- On coule alors dans le réacteur 2000 g de méthyléthylcétone, 4000g de MAM et 444 g d'acide méthacrylique. La polymérisation du bloc A est réalisée à une 15 température de 90°C.

Conversion atteinte : 51%

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du copolymère est alors la suivante.

- 20 Masse moyenne en nombre Mn : 77160 Da
- Masse moyenne en poids Mw : 134000 Da
- Indice de polymolécularité Ip : 1,75
- L'analyse de composition par ^1H RMN indique :
- Teneur en acrylate de n-butyle : 42%
- 25 Teneur en méthacrylate de méthyle : 53%
- Teneur en acide méthacrylique : 5%
- Taille des domaines : La photo AFM donnée en annexe 1 met en évidence des tailles de domaine élastomère très inférieures à 50 nm.

Synthèse des exemples 1, 2 et 3

Le tableau suivant rapporte les conditions de synthèse des exemples suivants (dans ces exemples, l'acrylate de butyle (Abu) resté en fin de bloc B est conservé pour la synthèse du bloc A)

Références	1	2	3
Comonomères	ABu/MAM	ABu/MAM	ABu/MAM
composition visée	50/50	40/60	60/45
amorceur	II1	II1	II1
Bloc B			
Monomère (+ composition)	Abu 100	ABu 100	Abu 100
Mn théorique	60 000	45 000	45 000
Excès de X1 / fonction	5%	5%	5%
conversion obtenue (%)	67	55,3	55,3
durée (min)	180	180	180
Mn	40 000	42 000	43 000
Mw	72 000	76 000	61 150
Ip	1,8	1,8	1,4
Bloc A			
Monomères (+ composition)	MAM/Abu 75/25	MAM/ABu 100	MAM/Abu 100
conversions visées (%)	100	100	55
conversion obtenue (%)	83	63	57
durée (min)	130	145	140
DTDDS (ppm)	100	100	60
Di terdodecyl sulfure			
Composition finale	54%PMMA 46%PABu	59%PMMA 41%PABu	67%PMMA 33%PABu
Bloc A	62%	61%	70%
Bloc B	38%	39%	30%
Mn	71000	71130	72220
Mw	139000	138600	143000
Ip	1,9	1,9	1,95

5

Exemple 1 : selon l'invention

Composition : **MAM 54% ; Abu 46% ; Mw =139000 Da ; Ip =1.9**

Trouble (%) <2

Module (MPa) = 368

10 Contrainte au seuil plastique (MPa) = 8.5

Déformation à la rupture (%) = 125

Exemple 2 : selon l'invention

Composition : MAM 59% ; Abu 41% ; Mw =138000 Da ; Ip =1.9

Trouble (%) < 2

Module (MPa) = 451

5 Contrainte au seuil plastique (MPa) = 15.6

Déformation à la rupture (%) = 79

Exemple 3 : selon l'invention

Composition : MAM 67% ; Abu 33% ; Mw =143000 Da ; Ip =1.95

10 Trouble (%) <2

Module (MPa) = 921

Contrainte au seuil plastique (MPa) = 28.4

Déformation à la rupture (%) = 56

15 Exemple 4 : (comparatif)

Un copolymère séquencé de Mn = 83000 Da et Mw =108000 Da contenant 48% d' acrylate de n-butyle et 52% de méthacrylate de méthyle est préparé selon le brevet JP2000-397401. Le produit obtenu est placé dans une étuve sous atmosphère d'azote à 200°C pendant 1 heure. Le polymère noircit et ne

20 peut être extrudé sans dégradation pour former un film.

Exemple 5 : (comparatif)

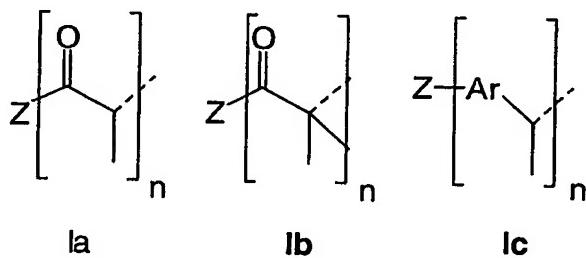
Copo : nature	ABu/MAM
Amorceur	II1
1° bloc : nature (+ composition)	Abu 100
Mn	60 000
durée (min)	240
Mn	54 910
Mw	80 000
Ip	1,4
2° bloc : nature (+ composition)	MAM/AMA
Conversion (%)	99/1
durée (min)	55
DTDDS (ppm)	100
Composition finale	100
	44,5% MAM
	55% Abu
	0,5 AMA
Mn (eq PS)	0,44
Mw (eq PS)	101600
Ip	209500
	2

Module : 7 MPa

Ce produit est collant et ne peut être extrudé pour former un film. Cet exemple illustre l'importance du choix de la quantité d'acrylate contenu dans le copolymère séquencé et le fait que tous les copolymères revendiqués dans 5 WO 97/27233 ne sont pas utilisables en film monocouche.

REVENDICATIONS

1. Film obtenu par les techniques de transformations des matériaux thermoplastiques tels que l'extrusion, à partir d'une composition comprenant :
- de 95 à 100 % en poids d'au moins un copolymère à blocs répondant à la formule $(A)_m-(B)_n-I$ et
- de 0 à 5 % en poids d'au moins un polymère A,
- n étant un entier supérieur ou égal à 2, m étant un entier inférieur ou égal à n ,
- B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu
- par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) contenant au moins 60% en poids de monomères acryliques (b_1), A étant un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A_0) contenant au moins 60% en poids de monomères méthacryliques (a_1),
- le cœur (I) étant un groupement organique répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z désigne un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14.

2. Film selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cianurique, polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cianurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

3. Film selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formule $M^{n+}O^-_n$ dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc ou d'étain.

4. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il est obtenu suivant le procédé de polymérisation contrôlée consistant en

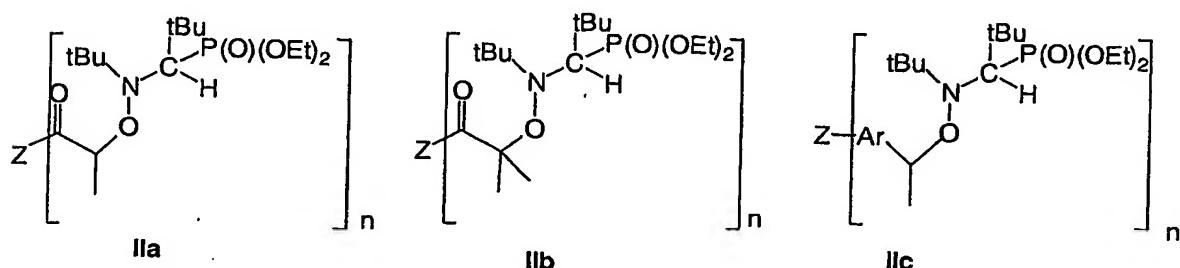
10 - la polymérisation à une température comprise entre 60 et 150°C du mélange B_0 en présence d'une alkoxyamine et d'un agent de contrôle de la polymérisation jusqu'à un taux de conversion de 90%

- l'élimination d'une partie ou de la totalité des monomères B_0 n'ayant pas réagi

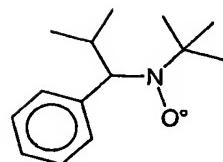
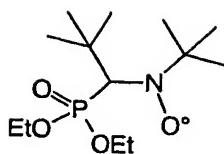
15 - l'ajout et la polymérisation du mélange A_0

- l'élimination de la totalité des monomères n'ayant pas réagi et récupération du copolymère formé.

5. Film selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'alkoxyamine est choisie parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



6. Film selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



7. Film selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange de monomères B_0 comprend

- 5 - de 60 à 100% en poids de monomères acryliques (b₁) choisis parmi les acrylates d'alkyles avec une chaîne alkyle comportant au moins deux atomes de carbone et de préférence au moins quatre atomes de carbone tels que l'acrylate de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-éthyl hexyle, les acrylates de polyéthylène glycol ou l'acrylonitrile.
- 10 - de 0 à 40 % en poids de monomères (b₂) choisis parmi les monomères polymérisables par voie radicalaire tels que les monomères éthyléniques, vinyliques et similaires.

8. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange A_0 comprend

- de 60 à 100% en poids d'au moins un monomère méthacrylique (a₁) choisi parmi les méthacrylates d'alkyles tels que de méthyle, de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-éthyl hexyle, ou encore des méthacryliques fonctionnels tels que l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylonitrile ou tout méthacrylate comportant une fonction alcool, amide ou amine,
- de 0 à 40 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les anhydrides tels que l'anhydride maléique, les monomères vinyl aromatiques tels que styrénique ou styrène substitués, en particulier l'alpha méthyl styrène, et les monomères répondant à b₁.

25

9. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les monomères B_0 représentent de 10 à 60 % en poids du poids total des monomères entrant dans la composition du copolymère.

10. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B représente de 10 à 50 % en poids du copolymère et de préférence entre 20 et 50 %.

5 **11.** Film selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B présente une Tg inférieure à 0°C.

10 **12.** Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente des domaines élastomères B de taille inférieure à 50nm.

15 **13.** Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de préférence entre 70 et 90 microns.

14. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un module élastique compris entre 300 et 1800 MPa, un Trouble inférieur à 2 et une élongation à la rupture supérieure à 60%.

20 **15.** Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre un pigment minéral ou organique.

25 **16.** Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comme traitement de surface pour la protection des matériaux de type Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS), Polycarbonate (PC), Polychlorure de Vinyle (PVC), Polystyrène (PS), Polystyrène choc (HIPS) ou Polypropylène(PP).

30 **17.** Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 en décoration dans le moule.

18. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 en décoration par lamination.

5 **19.** Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour le revêtement d'écrans.

20. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comme substitut de peinture.

10 **21.** Pièces à base de PS, PC, PP, PVC ou ABS traitées en surface selon l'une quelconque des revendications 16 à 20.

22. Utilisation des pièces selon la revendication 21 à une température allant de -40 à 100°C.

1/1

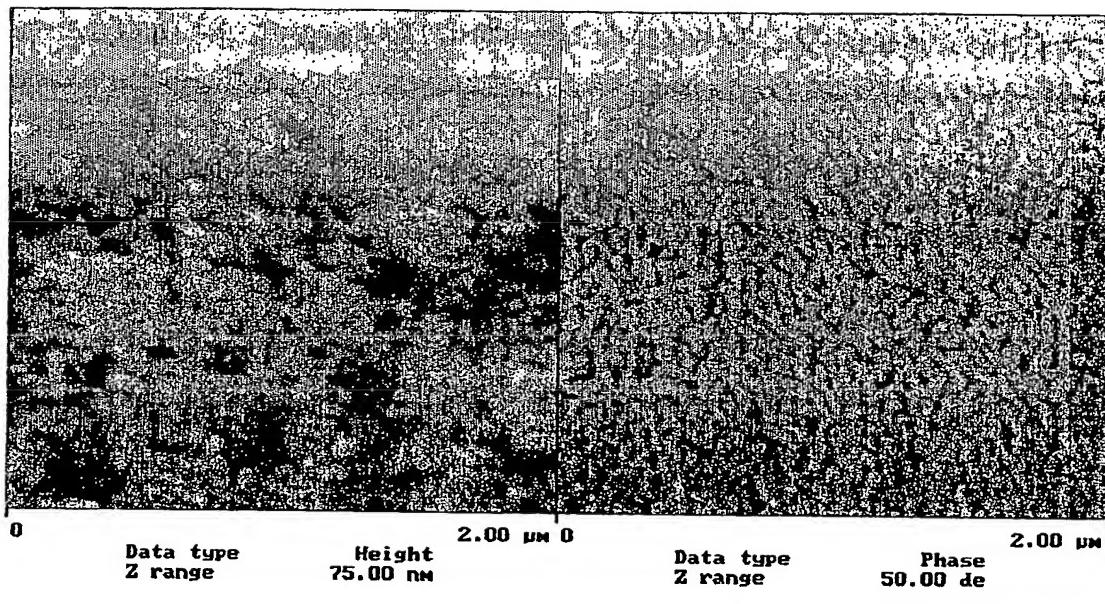


Fig 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J/18 C08F297/00 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 239 226 B1 (FISCHER MICHAEL ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) column 1, lines 1-20,25-30,47,48,56-59 column 2, lines 12,13,31-34 column 3, lines 12-17,40-43 column 4, lines 36-50	1-22
A	WO 98/30601 A (MOAD GRAEME ;RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU); COMMW SCIENT) 16 July 1998 (1998-07-16) the whole document	1-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2004

Date of mailing of the international search report

30/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000713

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6239226	B1	29-05-2001	DE	19602540 A1		31-07-1997
			DE	19626838 A1		08-01-1998
			DE	19628834 A1		22-01-1998
			AU	1593997 A		20-08-1997
			CN	1209817 A		03-03-1999
			DE	59700372 D1		30-09-1999
			WO	9727233 A1		31-07-1997
			EP	0876414 A1		11-11-1998
			ES	2135977 T3		01-11-1999
			JP	2000504043 T		04-04-2000
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
WO 9830601	A	16-07-1998	AU	750626 B2		25-07-2002
			AU	6022998 A		03-08-1998
			BR	9807104 A		25-04-2000
			CA	2277164 A1		16-07-1998
			CN	1249759 T		05-04-2000
			DE	69812885 D1		08-05-2003
			DE	69812885 T2		29-01-2004
			EP	1178010 A1		06-02-2002
			EP	0951485 A2		27-10-1999
			JP	2001508485 T		26-06-2001
			WO	9830601 A2		16-07-1998
			US	2003149208 A1		07-08-2003
			US	6271340 B1		07-08-2001
			US	2002061989 A1		23-05-2002
			US	2002058772 A1		16-05-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000713

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J5/18 C08F297/00 C08F293/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08J C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 239 226 B1 (FISCHER MICHAEL ET AL) 29 mai 2001 (2001-05-29) colonne 1, ligne 1-20,25-30,47,48,56-59 colonne 2, ligne 12,13,31-34 colonne 3, ligne 12-17,40-43 colonne 4, ligne 36-50	1-22
A	WO 98/30601 A (MOAD GRAEME ; RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU); COMMW SCIENT) 16 juillet 1998 (1998-07-16) le document en entier	1-22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/08/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lartigue, M-L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR2004/000713

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6239226	B1	29-05-2001	DE 19602540 A1 DE 19626838 A1 DE 19628834 A1 AU 1593997 A CN 1209817 A DE 59700372 D1 WO 9727233 A1 EP 0876414 A1 ES 2135977 T3 JP 2000504043 T		31-07-1997 08-01-1998 22-01-1998 20-08-1997 03-03-1999 30-09-1999 31-07-1997 11-11-1998 01-11-1999 04-04-2000
WO 9830601	A	16-07-1998	AU 750626 B2 AU 6022998 A BR 9807104 A CA 2277164 A1 CN 1249759 T DE 69812885 D1 DE 69812885 T2 EP 1178010 A1 EP 0951485 A2 JP 2001508485 T WO 9830601 A2 US 2003149208 A1 US 6271340 B1 US 2002061989 A1 US 2002058772 A1		25-07-2002 03-08-1998 25-04-2000 16-07-1998 05-04-2000 08-05-2003 29-01-2004 06-02-2002 27-10-1999 26-06-2001 16-07-1998 07-08-2003 07-08-2001 23-05-2002 16-05-2002